

Accession Nbr :

1968-46330P [01]

Title :

Ethylene copolymer with pref. 5-30% of a vinyl ester (wherein R = H or 1-10 C alkyl), pref. vinyl acetate. The plasticiser is a dicarboxylic ester
XOOCR1COOX'

Derwent Classes :

A00

Nbr of Patents :

4

Nbr of Countries :

4

Patent Number :

 DE1263296 A 0 DW1968-01 *

 CA-757119 A 0 DW1968-01

 GB1072055 A 0 DW1968-01

 US3308086 A 0 DW1968-01

Abstract :

DE1263296 A

Ethylene copolymer with pref. 5-30% of a vinyl ester (wherein R = H or 1-10 C alkyl), pref. vinyl acetate. The plasticiser is a dicarboxylic ester
XOOCR1COOX' (wherein R1 = alkylene, cycloalkylene or arylene; X = 3-14 C alkyl; X' = 3-14 C alkyl, aralkyl or of formula X'' = 4-12 C alkyl; X''' = 4-12C alkyl, aryl (C <10), alkaryl, or aralkyl). The copolymer may be an ethylene-vinyl acetate copolymer.

Update Basic :

1968-01

Update Equivalents :

1968-01

This Page Blank (uspto)



AUSLEGESCHRIFT

1 263 296

Int. Cl.:

C 08 f

Deutsche Kl.: 39 b - 22/06

Nummer: 1 263 296

Aktenzeichen: U 10991 IV c/39 b

Anmeldetag: 26. August 1964

Auslegungstag: 14. März 1968

1

Die Herstellung von Polyäthylen mit geringer Steifheit nach dem in der USA.-Patentschrift 2 153 553 beschriebenen Polymerisationsverfahren mit hoher Temperatur und hohem Druck ist bekannt. Die so hergestellten Polyäthylenmaterialien besitzen unter anderem eine verhältnismäßig geringe Steifheit in der Größenordnung von etwa 980 kg/cm² oder weniger. Dies stellt einen Gegensatz zu den den nach Verfahren mit niedriger Temperatur und niedrigem Druck hergestellten Polyäthylenen dar, die eine Steifheit bis zu etwa 1120 kg/cm² und mehr haben.

Für das Polyäthylen mit geringer Steifheit gibt es viele industrielle Verwendungszwecke. So wurde es z. B. bei der Herstellung beschichteter Kunststoffe, biegsamer Filme von Einpackfilmmaterialien, Druckflaschen und flexiblen Behältern sowie verformten und stranggepreßten Gegenständen verwendet. Für viele Zwecke ist es jedoch zweckmäßig, Polyäthylen oder »polyäthylenähnliche« Kunststoffe zu verwenden, die eine wesentlich geringere Steifheit haben und wesentlich elastischer sind als die nach Verfahren mit hoher Temperatur und hohem Druck hergestellten Polyäthylene.

Versuche, das Polyäthylen selbst weich zu machen, waren auf Grund der Unverträglichkeit der Weichmacher mit Polyäthylen und dem sogenannten »Aus-schwitzen« des Weichmachers aus dem Harz beim Stehen, selbst bei Zimmertemperatur, ohne Erfolg. Die Mischpolymerisation von Äthylen mit vielen monomeren organischen Verbindungen brachte eine teilweise Lösung des Problems, aber dieses Verfahren hat verschiedene Nachteile und Einschränkungen. Ein Nachteil dabei ist, daß man einige der monomeren organischen Verbindungen mit dem Äthylen nicht mischpolymerisieren kann. Ein weiterer Nachteil ist es, daß oft große Mengen des Comonomeren zur Herstellung eines Mischpolymerisates mit der erforderlichen geringen Steifheit und hohen Elastizität notwendig sind. Im Hinblick auf die den Mischpolymerisationsverfahren innewohnenden Schwierigkeiten verringert die erhöhte Comonomerenkonzentration die Produktivität eines gegebenen Polymerisationsreaktionsgefäßes, wodurch die Ausbeute an Mischpolymerisat verringert wird. Eine weitere Begrenzung dieses Verfahrens ist die Tatsache, daß die meisten technisch geeigneten Comonomeren wesentlich teurer sind als das Äthylen. Daher war das hergestellte Mischpolymerisat für eine konkurrenzfähige Verwendung auf dem Markt zu unwirtschaftlich.

Die Erfindung betrifft nun homogene, »polyäthylen-artige« Kunststoffe mit geringer Steifheit, die nicht die Nachteile der bisher bekannten weichgemachten Polyäthylene aufweisen.

Weichmachen von Mischpolymerisaten aus Äthylen und Vinylestern

Anmelder:

Union Carbide Corporation,
New York, N.Y. (V. St. A.)

Vertreter:

Dr. W. Schalk, Dipl.-Ing. P. Wirth,
Dipl.-Ing. G. E. M. Dannenberg
und Dr. V. Schmied-Kowarzik, Patentanwälte,
6000 Frankfurt, Große Eschenheimer Str. 39

Als Erfinder benannt:

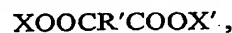
Lloyd Henry Wartman,
Charleston, W.Va. (V. St. A.)

Beanspruchte Priorität:

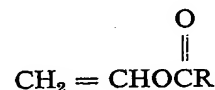
V. St. v. Amerika vom 30. August 1963 (305 787)

2

Gegenstand der Erfindung ist nun die Verwendung von Dicarbonsäureestern der allgemeinen Formel



in welcher X für eine Alkylgruppe mit 3 bis 14, vorzugsweise 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, X' für eine Alkylgruppe mit 3 bis 14 Kohlenstoffatomen oder eine Aralkylgruppe, wie z. B. eine Benzylgruppe, und R' für eine Alkylen-, Cycloalkylen- oder Arylengruppe steht, zum Weichmachen von Mischpolymerisaten aus 95 bis 70 Gewichtsprozent Äthylen und 5 bis 30 Gewichtsprozent eines Vinylesters der allgemeinen Formel



in welcher R für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

Vorzugsweise enthalten die Mischpolymerisate 12 bis 25 Gewichtsprozent Vinylester.

Mischpolymerisat und Weichmacher werden in bekannter Weise genügend lange gemischt, um eine völlige Einverleibung des Weichmachers in das Mischpolymerisat und so die Herstellung eines homogenen Produktes zu gewährleisten. Die Verwendung der angegebenen Weichmacher verringert die Steifheit des

Mischpolymerisates und erhöht seine Elastizität, ohne daß die Verwendung größerer Mengen an Comonomeren bei der Herstellung des Mischpolymerisates notwendig ist, wodurch die obengenannten Nachteile und Beschränkungen umgangen werden.

Brauchbare monomere Vinylester sind z. B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat. Es wurde festgestellt, daß mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe sich die Verträglichkeit eines gegebenen Weichmachers mit dem Äthylen-Vinylester-Mischpolymerisat verringert und eine höhere Vinylesterkonzentration im Mischpolymerisat zur Erzielung einer entsprechenden Verträglichkeit des Weichmachers mit dem Mischpolymerisat notwendig ist.

Erfindungsgemäß können als Weichmacher z. B. verwendet werden: Alkylphthalate, wie Di-(2-äthylhexyl)-phthalat, Butyläthylhexylphthalat, Didecylphthalat und Butylbenzylphthalat; Alkylhexahydrophthalate, wie Di-(2-äthylhexyl)-hexahydrophthalat; Alkyladipate, wie Di-(2-äthylhexyl)-adipat und Didecyladipat; Dialkylazellate, wie Didecylazelat.

Es wird darauf hingewiesen, daß diese Weichmacher im allgemeinen durch ihre unerwartet hohe Verträglichkeit mit den genannten Mischpolymerisaten und ihre Stabilität und Nichtflüchtigkeit aus den weichgemachten Mischpolymerisatpräparaten gekennzeichnet sind. Der besondere, ausgewählte Weichmacher sowie seine Menge hängen unter anderem von der Konzentration des Comonomeren im Mischpolymerisat, dem Maß an Verträglichkeit des Weichmachers mit dem Mischpolymerisat, der chemischen Zusammensetzung des Weichmachers und der gewünschten Steifheit des weichgemachten Mischpolymerisates ab. Die entsprechende Auswahl des Weichmachers wird daher von den obigen Überlegungen bestimmt und kann vom Fachmann leicht getroffen werden. Selbstverständlich wird vorzugsweise ein solcher Weichmacher verwendet, der mit dem Mischpolymerisat gut verträglich und bei Verwendung in geringen Mengen wirksam ist.

In den meisten Fällen kann die Weichmacherkonzentration bis zu 60, zweckmäßigerweise 5 bis 60 Teilen Weichmacher pro 100 Teile Harz, vorzugsweise zwischen 5 und 40 Teilen Weichmacher pro 100 Teile Harz, betragen.

Die Verträglichkeitsbereiche für einige der Weichmacher, die zur Verwendung mit Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisaten mit unterschiedlichem Vinylacetatgehalt geeignet sind, sind in Fig. 1 bis 7 dargestellt; dort ist die Vinylacetatmenge in Gewichtsprozent im Mischpolymerisat als Ordinate und die Weichmachermenge in Gewichtsteilen pro 100 Teile Äthylen-Vinylacetat-Harz als Abszisse angegeben.

So zeigt Fig. 1 die Verträglichkeit von Butyläthylhexylphthalat in Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisaten bei sich erhöhender Vinylacetatkonzentration;

Fig. 2 zeigt die Verträglichkeit von Di-(2-äthylhexyl)-adipat in Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisaten bei sich erhöhender Vinylacetatkonzentration;

Fig. 3 zeigt die Verträglichkeit von Dioctylazalat in Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisaten bei sich erhöhender Vinylacetatkonzentration;

Fig. 4 zeigt die Verträglichkeit von Didecylphthalat in Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisaten bei sich erhöhender Vinylacetatkonzentration;

Fig. 5 zeigt die Verträglichkeit von Di-(2-äthylhexyl)-phthalat in Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisaten bei sich erhöhender Vinylacetatkonzentration;

Fig. 6 zeigt die Verträglichkeit von Di-(2-äthylhexyl)-hexahydrophthalat in Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisaten bei sich erhöhender Vinylacetatkonzentration;

Fig. 7 zeigt die Verträglichkeit von Didecyladipat in Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisaten bei sich erhöhender Vinylacetatkonzentration.

Die Bereiche von Verträglichkeit und Unverträglichkeit der Weichmacher mit dem Mischpolymerisat werden in diesen Figuren klar gezeigt. So sollte z. B. in Fig. 1 bei der Vinylacetatkonzentration im Mischpolymerisat von 22% die Weichmacherkonzentration unter 51 Teile pro 100 Teile Harz liegen, wie aus der Kurve hervorgeht. Es können ähnliche Kurven unter Verwendung anderer als der hier genannten Weichmacher in derselben oder anderen Mischpolymerisatpräparaten hergestellt werden.

Hinsichtlich Fig. 1 bis 7 wird darauf hingewiesen, daß diese Kurven durch visuelle Untersuchung der weichgemachten Präparate aufgestellt wurden; die Untersuchung erfolgte zur Bestimmung des Ausschwitzens des Weichmachers aus den weichgemachten Mischpolymerisatpräparaten nach Zwöchigem Altern bei Zimmertemperatur (etwa 25°C). Daher ist es vorzuziehen, den Weichmacher in einer geringeren Konzentration als der maximal zu tolerierenden Konzentration zu verwenden. So sollte z. B. in Fig. 1 bei einer Vinylacetatkonzentration im Mischpolymerisat von 22 Gewichtsprozent eine Weichmacherkonzentration von maximal 45 Teilen pro 100 Teile Harz gewählt werden, um bestimmt ein anschließendes Ausschwitzen des Weichmachers aus dem weichgemachten Präparat zu vermeiden. Die Auswahl der zweckmäßigsten Konzentration eines besonderen Weichmachers für jedes Mischpolymerisatpräparat kann vom Fachmann leicht getroffen werden.

Das Verfahren zur Einverleibung des Weichmachers in das Mischpolymerisat ist nicht sehr entscheidend, und es kann irgendeines der zu diesem Zweck bekannten Verfahren angewendet werden. So sind z. B. ein Zweiwalzenstuhl, ein Banbury-Mischer; ein gewöhnliches, mit einem geeigneten Mischer versehenes Gefäß und eine Einfach- oder Doppelschraubenstrangpresse zum wirksamen Mischen des Weichmachers mit dem Mischpolymerisat geeignet. Bei Verwendung eines Zweiwalzenstuhles z. B. werden Mischpolymerisat und Weichmacher eine ausreichend lange Zeit gemischt und erweicht, um ein vollständiges Mischen und Einverleiben des Weichmachers in das Mischpolymerisat zu gewährleisten.

Es ist zwar bereits bekannt, ähnliche Dicarbonsäureester zum Weichmachen anderer Polymerisate zu verwenden. Daraus kann jedoch die Brauchbarkeit dieser Ester zum Weichmachen von Mischpolymerisaten von Äthylen und einem Vinylester nicht hergeleitet werden. Es hat sich im Laufe der Forschungen über Weichmacher herausgestellt, daß die Wirksamkeit von Weichmachern für spezielle Polymerisate jeweils empirisch festgestellt werden muß und daß ein Voraussagen über eine eventuelle Brauchbarkeit eines für ein bestimmtes Mischpolymerisat brauchbaren Weichmachers für ein anderes Mischpolymerisat nicht möglich ist.

Von einem Weichmacher werden im wesentlichen drei wichtige Eigenschaften verlangt:

1. Er muß ein Lösungsmittel für das Harz sein;
2. er muß das Harz bei Zimmertemperatur erweichen, und
3. er muß mit dem Harz lange Zeit verträglich sein.

Sehr häufig erfüllen verschiedene Verbindungen zwei der obengenannten drei Bedingungen. Sehr häufig wird dabei die dritte Bedingung, nämlich die Verträglichkeit, nicht erreicht, und es entstehen entweder käseartige Massen, oder die Weichmacher schwitzen nach verhältnismäßig kurzer Zeit aus.

Der Erfinder hat sich die Aufgabe gestellt, Weichmacher für Mischpolymerisate aus Äthylen und Vinylestern zu erfinden, ein Klasse von Mischpolymerisaten, für die es noch keine brauchbaren Weichmacher gab.

Es war nicht vorauszusehen, daß gerade die hierin beschriebenen Dicarbonsäureester für diesen Zweck brauchbar sein würden, da nämlich diese Weichmacher keine weichmachende Wirkung der einen Komponente der Mischpolymerisate, nämlich des Polyäthylens, zeigen. Zum anderen hat es sich gezeigt, daß auch die üblichen Weichmacher für Polyvinylacetat, als die andere Komponente des Mischpolymerisats, für die genannten Mischpolymerisate nicht brauchbar sind.

Obgleich Weichmacher und Mischpolymerisat bei Zimmertemperatur gemischt werden können, werden erhöhte Temperaturen zur Erzielung homogener Massen, d. h. Temperaturen von 100 bis 150°C, bevorzugt. Es wurde gefunden, daß das Mischen auf einem auf 100°C erhitzten Zweiwalzenstuhl ein weniger undurchsichtiges, weichgemachtes Mischpolymerisatpräparat liefert, als wenn es bei Zimmertemperatur verwalzt worden wäre.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen Verfahren zur Herstellung weichgemachter Präparate aus Mischpolymerisaten von Äthylen mit Vinylacetat, die 16,7 Gewichtsprozent polymerisiertes Vinylacetat, bezogen auf das Gewicht des Mischpolymerisates enthalten, mit verschiedenen Weichmachern. Die Eigenschaften der weichgemachten Mischpolymerisatpräparate sowie die entsprechenden Eigenschaften des nicht weichgemachten Mischpolymerisates (als Vergleichsversuch) sind in der Tabelle angegeben.

Beispiel 1

Eine Mischung aus einem Mischpolymerisat von Äthylen und Vinylacetat, das 16,7 Gewichtsprozent

polymerisiertes Vinylacetat enthält, und 6 Teilen Di-(2-äthylhexyl)-phthalat pro 100 Teile Mischpolymerisat als Weichmacher wurde wie folgt zu einem homogenen, weichgemachten Produkt gemischt:

Das Mischpolymerisat wurde zuerst auf einem auf 100°C erhitzten Zweiwalzenstuhl erweicht. Nach etwa 2 Minuten wurde der Weichmacher zugefügt und mit dem Mischpolymerisat verwalzt, bis dieser völlig in das Mischpolymerisat einverleibt war, was visuell bestimmt wurde. Das weichgemachte Mischpolymerisat wurde dann vom Walzenstuhl abgenommen und auf seine Eigenschaften untersucht. Die physikalischen Eigenschaften der Produkte sind in der Tabelle gezeigt.

Beispiel 2 und 3

Beispiel 1 wurde unter Verwendung desselben Weichmachers und Mischpolymerisates wiederholt, wobei jedoch die Weichmachermenge auf 19 bzw. 31 Teile pro 100 Teile Harz erhöht wurde. In beiden Fällen wurden homogene Produkte erhalten, deren physikalische Eigenschaften in der Tabelle angegeben sind.

Beispiel 4 bis 6

Gemäß Beispiel 1 wurde das dort verwendete Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat mit Di-(2-äthylhexyl)-hexahydrophthalat als Weichmacher in einer Menge von 6, 19 bzw. 31 Teilen pro 100 Teile Harz weichgemacht. Die Eigenschaften der homogenen, weichgemachten Mischpolymerisate sind in der Tabelle gezeigt.

Beispiel 7 bis 9

Beispiel 1 wurde unter Verwendung von 6, 19 bzw. 31 Teilen pro 100 Teile Harz Di-(2-äthylhexyl)-adipat als Weichmacher wiederholt. Die Eigenschaften der homogenen, weichgemachten Mischpolymerisate sind in der Tabelle angegeben:

Beispiel	Weichmacher	Menge ⁵⁾	Zugfestigkeit ¹⁾ kg/cm ²	Dehnung ²⁾ %	Steifheit ³⁾ kg/cm ²	Ausschwitzen ⁴⁾
Kontrolle	kein	—	77,4	820	266	—
1	Di-(2-äthylhexyl)-phthalat	6	51,5	715	189	keines
2	Di-(2-äthylhexyl)-phthalat	19	44,1	665	154	keines
3	Di-(2-äthylhexyl)-phthalat	31	27,8	395	98	keines
4	Di-(2-äthylhexyl)-hexahydrophthalat	6	51,5	650	203	keines
5	Di-(2-äthylhexyl)-hexahydrophthalat	19	39,2	630	147	keines
6	Di-(2-äthylhexyl)-hexahydrophthalat	31	31,9	615	112	keines
7	Di-(2-äthylhexyl)-adipat	6	49,4	630	210	keines
8	Di-(2-äthylhexyl)-adipat	19	36,4	545	154	keines
9	Di-(2-äthylhexyl)-adipat	31	30,8	435	133	keines

¹⁾ ASTM-Test D 638-58 T.

²⁾ ASTM-Test D 638-58 T.

³⁾ ASTM-Test D 882-56 T.

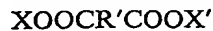
⁴⁾ Festgestellt nach 2wöchigem Altern bei Zimmertemperatur.

⁵⁾ Teile pro 100 Teile Harz.

Die Daten der Tabelle zeigen deutlich, daß die erfindungsgemäßen weichgemachten Mischpolymerisatpräparate elastischer sind und eine geringere Steifheit besitzen als die entsprechenden nicht weichgemachten Mischpolymerisate.

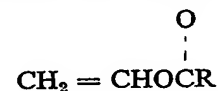
Patentanspruch:

Verwendung der als Weichmacher für Polymere bekannten Dicarbonsäureester der allgemeinen Formel



in welcher R' für eine Alkylen-, eine Cycloalkylen- oder eine Arylengruppe steht, X für eine Alkylgruppe mit 3 bis 14 Kohlenstoffatomen steht und X' für eine Alkylgruppe mit 3 bis 14 Kohlenstoff-

atomen oder eine Aralkylgruppe steht, zum Weichmachen von Mischpolymerisaten aus 95 bis 70 Gewichtsprozent Äthylen und 5 bis 30 Gewichtsprozent eines Vinylesters der allgemeinen Formel



in welcher R für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschrift Nr. 872 040;

britische Patentschrift Nr. 792 695;

USA.-Patentschriften Nr. 2 517 351/2, 2 628 249, 2 636 048, 2 668 174, 2 967 164.

Hierzu 3 Blatt Zeichnungen

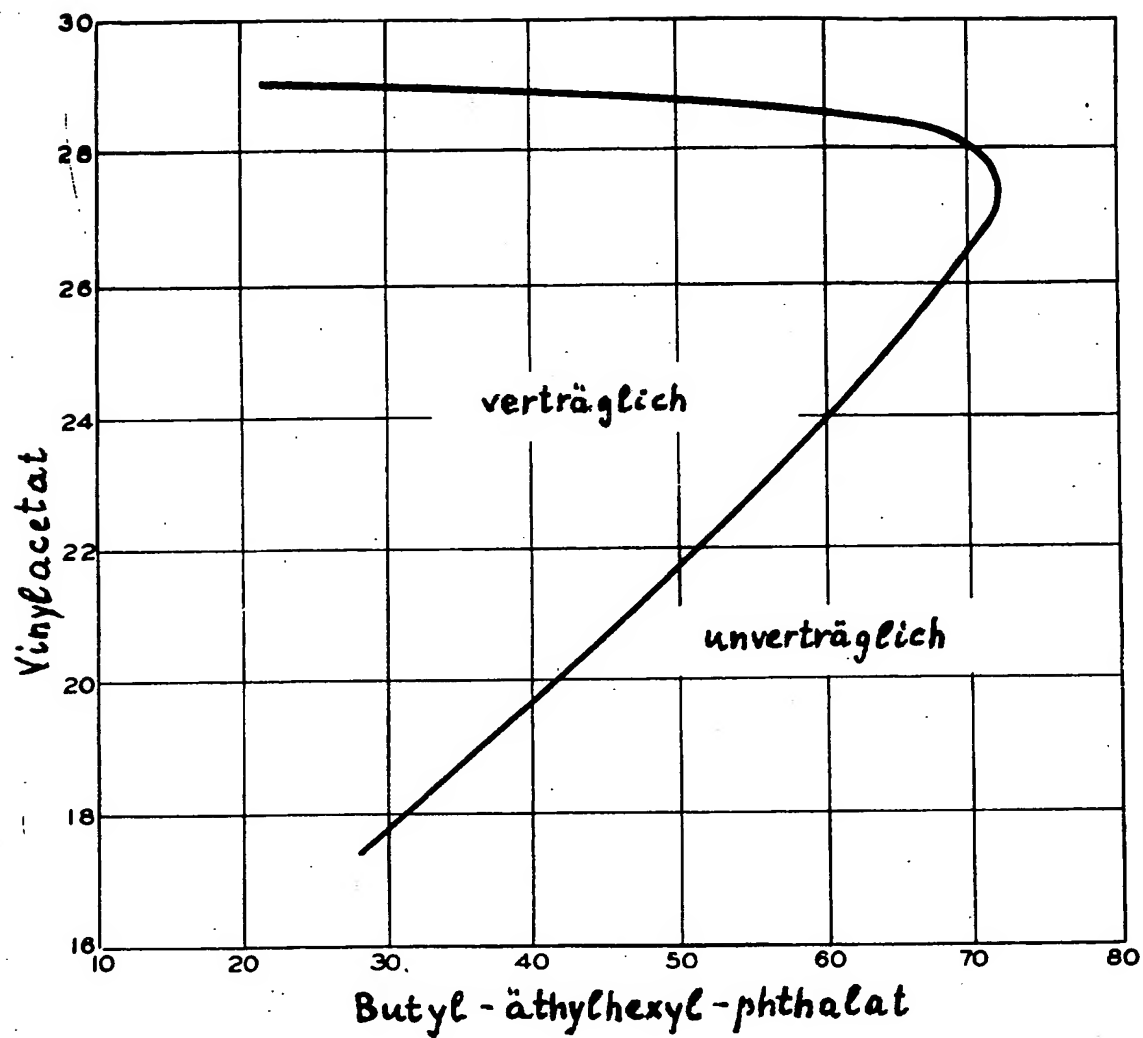


Fig. 1

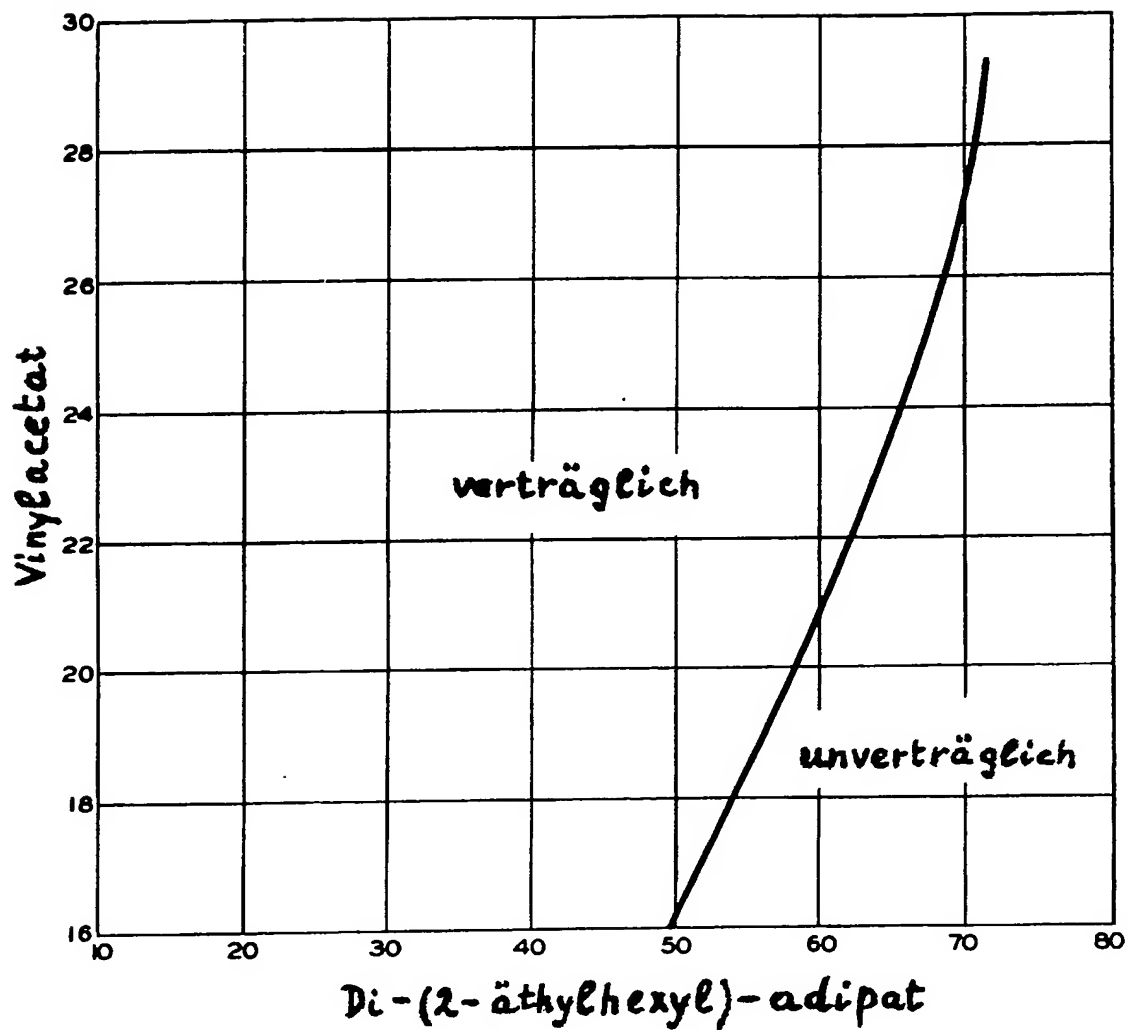


Fig. 2

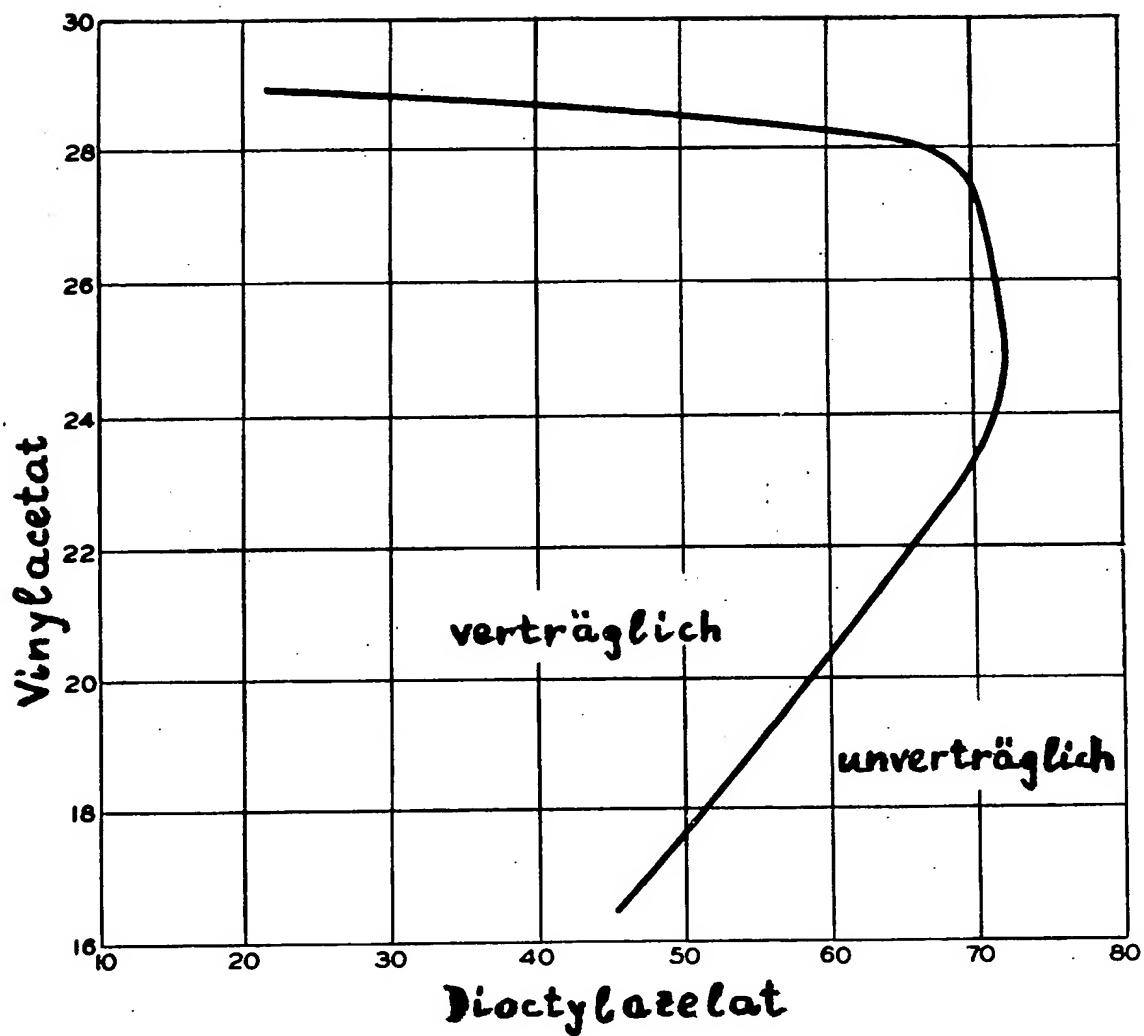
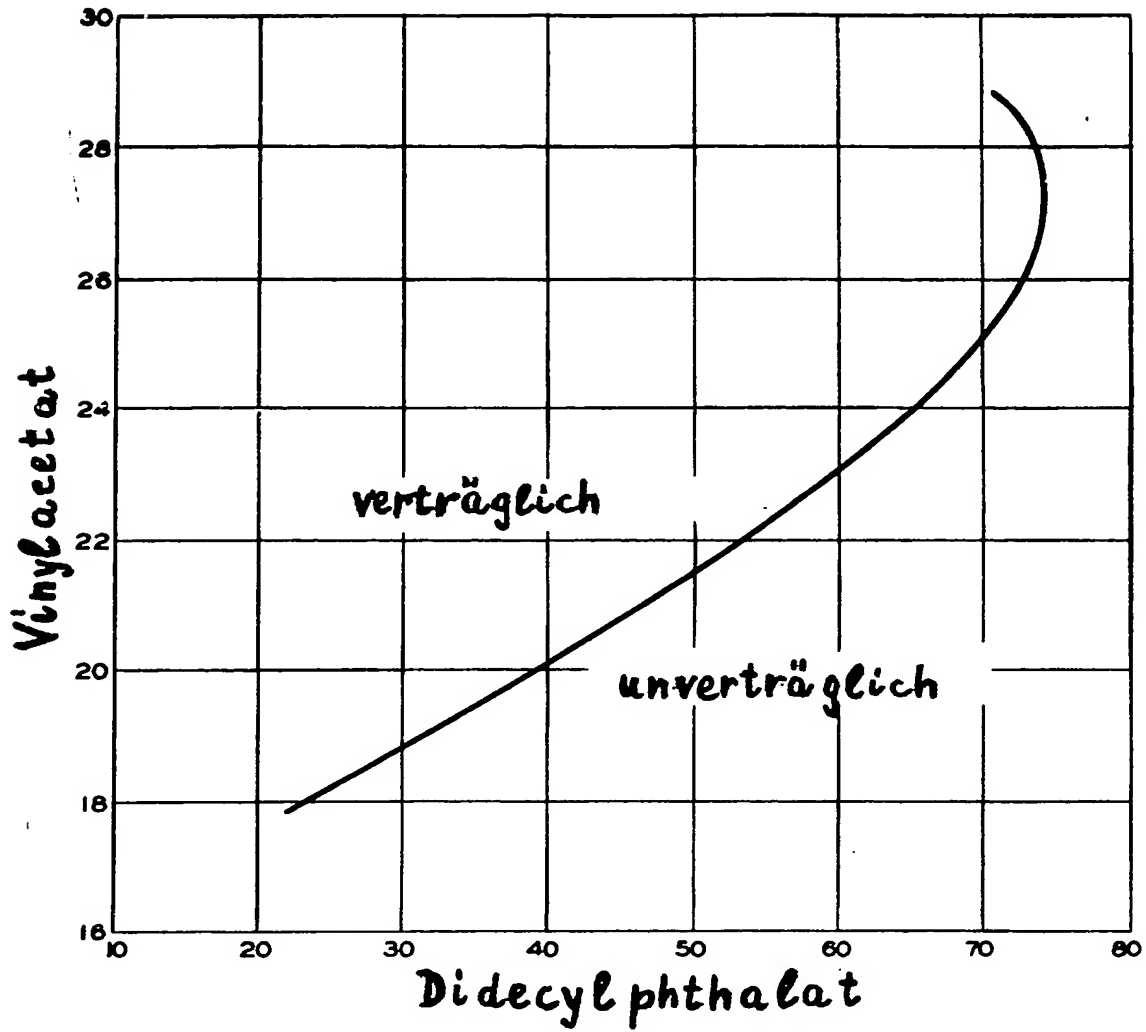


Fig. 3

*Fig. 4*

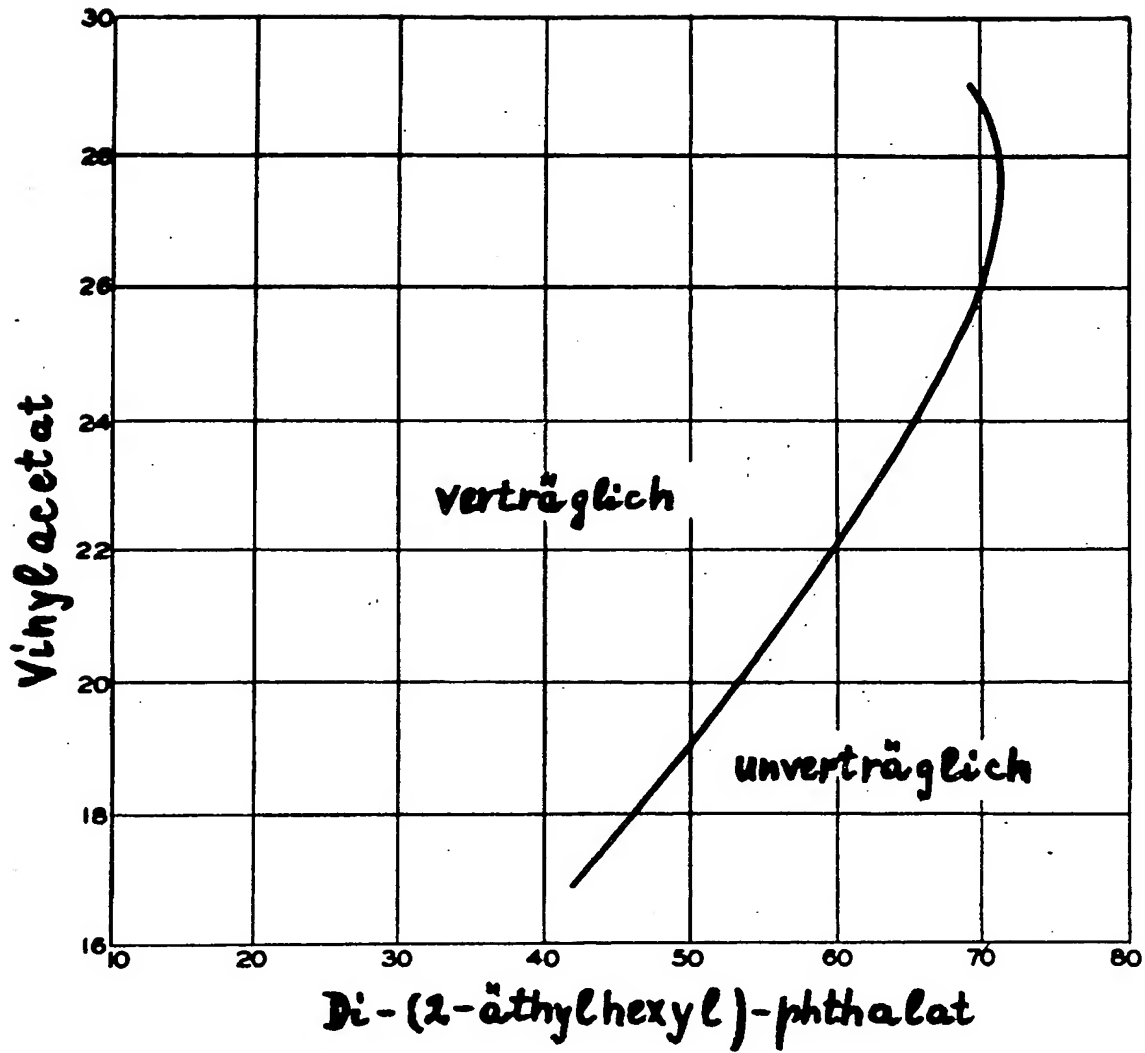
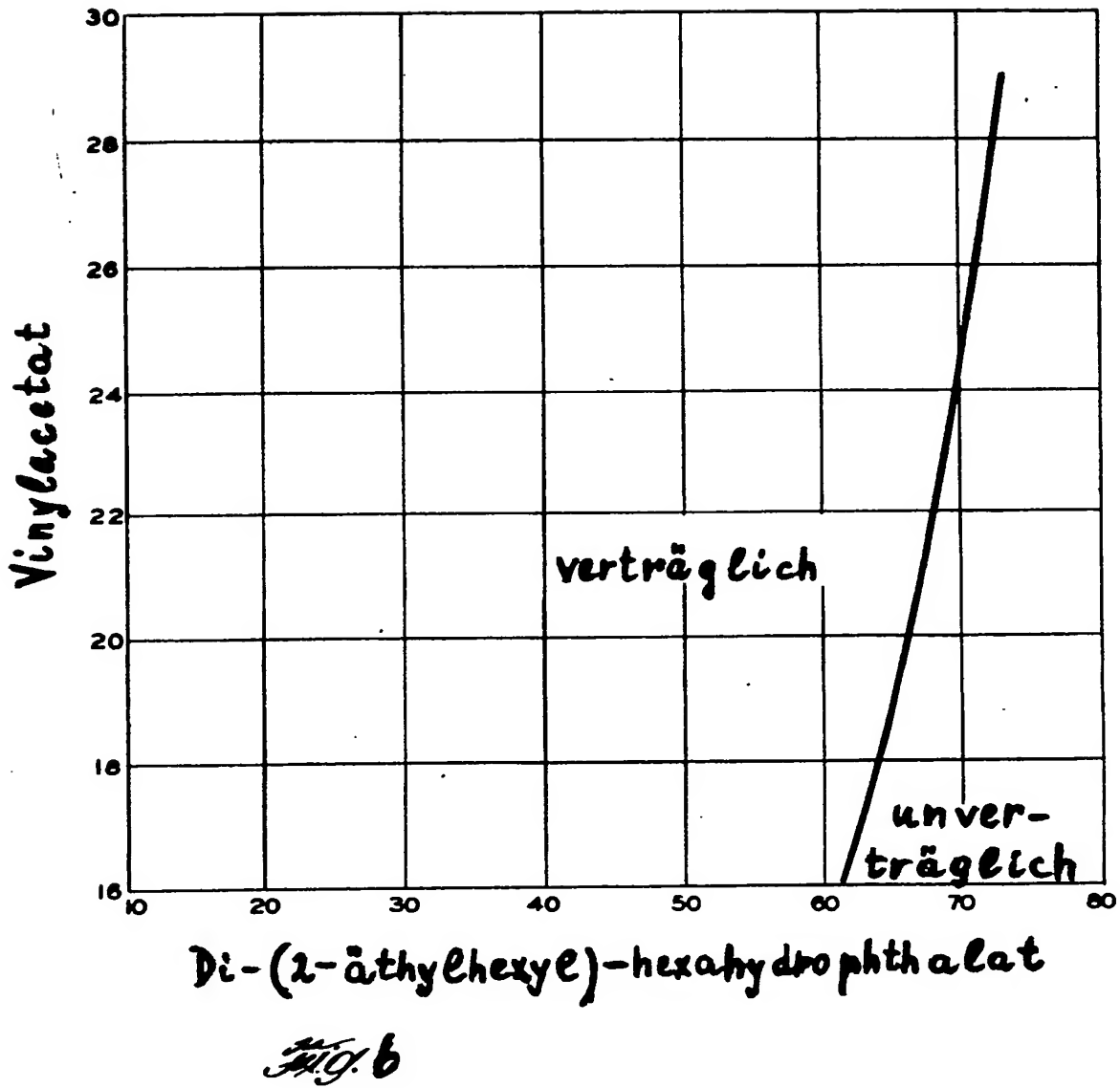


Fig. 5



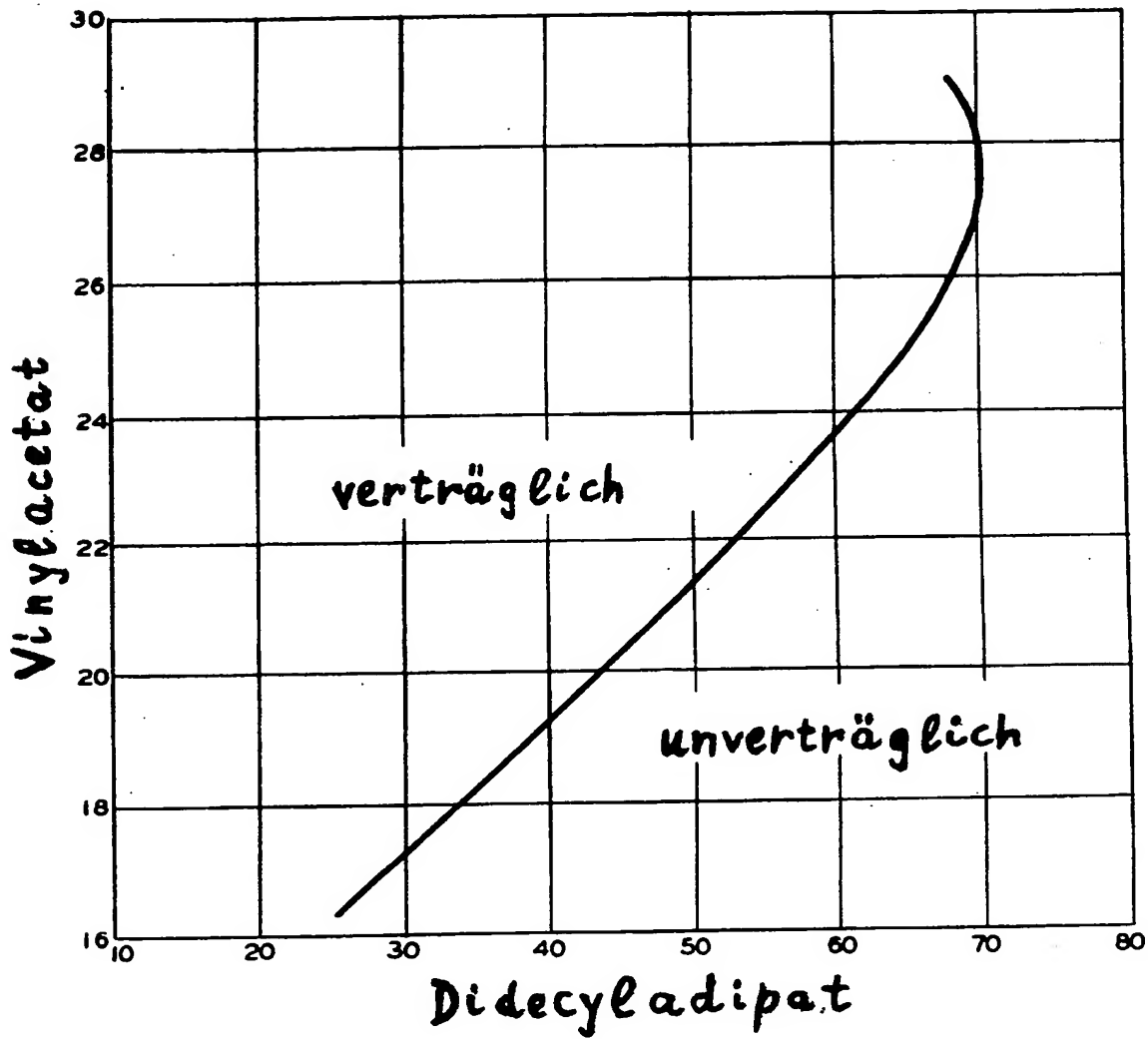


Fig. 7

This Page Blank (uspto)